

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 10 月 30 日 (30.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/089511 A1(51) 国際特許分類⁷: C08L 11/02, C08F
236/18, C08K 3/22, B32B 5/24, 25/04, C09J 111/02, 5/02,
123/08, C09D 131/04, 111/02, 5/02頸城郡 青海町大字青海 2 2 0 9 番地 電気化学工業
株式会社 青海工場内 Niigata (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/04955

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒
101-0042 東京都千代田区神田東松下町 3 8 番地 鳥
本鋼業ビル Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2003 年 4 月 18 日 (18.04.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-117205 2002 年 4 月 19 日 (19.04.2002) JP
特願 2002-362074
2002 年 12 月 13 日 (13.12.2002) JP(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,
LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ,
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 電
気化学工業株式会社 (DENKI KAGAKU KOGYO
KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒100-8455 東京都千
代田区有楽町 1 丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 八嶋 裕之
i (YASHIMA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒949-0395 新潟県西
頸城郡 青海町大字青海 2 2 0 9 番地 電気化学
工業株式会社 青海工場内 Niigata (JP). 望月 健二
(MOCHIZUKI, Kenji) [JP/JP]; 〒949-0395 新潟県西

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LATEX COMPOSITION

(54) 発明の名称: ラテックス組成物

(57) Abstract: A water-based adhesive excellent in adhesion strength and water resistance; and a latex composition serving as a
base for water-based primers. The latex composition comprises as major components 100 parts by weight of a polychloroprene latex
and 1 to 70 parts by weight of an EVA resin having an ethylene content of 40 wt.% or higher.(57) 要約: 接着強度及び耐水性に優れた水系接着剤及び水系プライマーのベースとなるラテックス組成物を提供す
る。ポリクロロブレンラテックス 100 質量部に対してエチレンの質量比率が 40 % 以上の EVA 樹脂 1 ~ 70 質
量部を主成分として含有するラテックス組成物。

明細書

ラテックス組成物

技術分野

本発明は、家具、寝具、自動車内装部品、またはスポーツシューズ、ウォーキングシューズ、サンダル等の靴底や中敷き等の各種部品、包装材料、ウェットスーツ、衣類、健康用品等の衝撃吸収性が要求される部品の接着に使われる接着剤やプライマーとして最適なラテックス組成物に関する。

背景技術

従来、スポーツシューズやウォーキングシューズ等の靴底や中敷き等の積層体を作成するためにはポリクロロプレン（以下ＣＲと称す）溶剤系接着剤を使用していた。

ところが、ＣＲ溶剤系接着剤には、トルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトン等の有機溶剤が用いられているため、接着剤塗工時に有機溶剤が作業場で揮発し、作業員の安全衛生面、環境面で好ましくなく、有機溶剤の低減が望まれていた。

ＣＲ溶剤系接着剤に変わりうるラテックス組成物としては、水溶性高分子の存在下で重合されたエチレン性不飽和カルボン酸変性のポリクロロプレンラテックスがあるが（例えば、特開平７－３３９１２号公報参照）、接着力や接着耐水性が不十分であった。

本発明は、従来のＣＲ溶剤系接着剤のような安全衛生面、環境面での問題がなく、従来のＣＲ溶剤系接着剤によるものと同等以上に強固な接着力と接着耐水性を持つラテックス組成物を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者らは、上記目的を達成すべく検討を重ねた結果、ポリクロロプレンラテックスとＥＶＡ樹脂エマルジョンとを主成分として含有するラテックス組成物

を発明した。

すなわち、本発明は、以下の要旨を特徴として有する。

1. ポリクロロプレンラテックスと、該ポリクロロプレンラテックス100質量部に対して1～70質量部エチレンの、質量比率が40%以上のEVA樹脂エマルジョンと、を主成分として含有することを特徴とするラテックス組成物。
2. ポリクロロプレンラテックスと、該ポリクロロプレンラテックスの固形分100質量部に対して固形分換算で0.5～50質量部の、エチレンの質量比率が40%以上のEVA樹脂エマルジョンをと、を主成分として含有することを特徴とするラテックス組成物。
3. ポリクロロプレンラテックスがクロロプレン100質量部とエチレン性不飽和カルボン酸0.1～10質量部を、ポリビニルアルコール0.5～10質量部の存在下に重合した後に、PH調整剤を添加し、ラテックスのPHを6～10に調整してなることを特徴とする、1または2のいずれかに記載のラテックス組成物。
4. ポリクロロプレンラテックスがロジン酸のアルカリ塩を含むことを特徴とする、1または2のいずれかに記載のラテックス組成物。
5. 粘着付与樹脂を含むことを特徴とする、1～4のいずれかに記載のラテックス組成物。
6. 金属酸化物を含むことを特徴とする、1～5のいずれかに記載のラテックス組成物。
7. 金属酸化物が酸化亜鉛であることを特徴とする、6に記載のラテックス組成物。
8. 上記1～7のいずれかに記載のラテックス組成物を接着剤として用いた多孔質高分子材料と布類の接着方法。
9. 多孔質高分子材料と布類を上記1～7のいずれかに記載のラテックス組成物を用いて接着してなることを特徴とする積層体。
10. 上記1～7のいずれかに記載のラテックス組成物の固形分を40重量%以下の範囲に調整してなる水系プライマー。
11. 上記10に記載の水系プライマーを用いて被着体を接着する接着方法。

発明を実施するための形態

以下本発明を詳細に説明する。

本発明におけるEVA樹脂はエチレン酢酸ビニルの共重合体樹脂のことであり、エマルジョン状態で使用することが好ましい。EVA樹脂エマルジョンを得る方法としては、特に限定はなく、例えばEVA共重合体を有機溶剤に溶解後、温水及び乳化剤を添加して分散後、溶剤を減圧除去しラテックスを得ることができる。有機溶剤としては、特に限定されるものではないが、例えばトルエン、キシレン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン等、EVA重合体を溶解できるものが挙げられる。

乳化剤としては、アニオン型として、カルボン酸型、硫酸エステル型があり、例えばロジン酸のアルカリ金属塩、アルキルスルフォネート、ナフタレンスルホン酸ナトリウムとホルムアルデヒドとの縮合物等が挙げられる。ノニオン型としては、水溶性高分子型、エーテル型、エステル型、アルキルフェノール型、ソルピタンエステル型等があり、例えばポリビニルアルコール、ポリオキシエチレンモノステアレート、ソルピタンモノオレエレート等が挙げられる。

EVA樹脂中のエチレンの質量比率は40%以上であることが接着耐水性を高くする上で必要であり、更に好ましくは55%以上である。

本発明の組成物におけるEVA樹脂エマルジョンの含有量は、ポリクロロブレンラテックスのウェットで100質量部に対してウェットで1～70質量部であることが必要である。更に好ましくは2～30質量部である。1質量部未満では積層体の接着強度や耐水性が不十分であり、70質量部を越えると接着強度が低くなる。

また、本発明の組成物におけるEVAエマルジョンの固形分当たりの含有量は、ポリクロロブレンラテックスの固形分換算で100質量部に対して0.5～50質量部添加することが必要であり、好ましくは1.0～20質量部、最も好ましくは1.5～10質量部である。

本発明のポリクロロブレンラテックスに使用される乳化剤は特に限定されるものではなく、アニオン型、ノニオン型、カチオン型の各種乳化剤または分散剤を用いることができる。

アニオン型としては、カルボン酸型、硫酸エステル型等があり、具体例としては、ロジン酸のアルカリ金属塩、炭素数8～20個のアルキルスルフォネート、アルキルアリールサルフェート、ナフタリンスルホン酸ナトリウムとホルムアルデヒドの縮合物等が挙げられる。

ノニオン型としては、水溶性高分子型、エーテル型、エステル型、ソルピタンエステル型、ソルピタンエステルエーテル型、アルキルフェノール型等があり、具体例としては、ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンドデシルエーテル、ポリオキシエチレンベンジルジスチリルエーテルやソルピタンオレート等が挙げられる。

カチオン型としては、脂肪族アミン塩、脂肪族4級アミン塩、芳香族4級アミン塩、複素環4級アミン塩等があり、具体例としては、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ジラウリルジメチルアンモニウムクロリド等が挙げられる。

本発明におけるポリクロロブレンラテックスは、ポリビニルアルコールまたはロジン酸アルカリ金属塩を乳化剤として用いて重合されたものであることが好ましい。

上記のポリビニルアルコールは特に制限されるものではないが、けん化度60～98モル%の範囲のものが好ましい。より好ましくは、けん化度75～90モル%である。また、ポリビニルアルコールの重合度は200～3000の範囲のものが好ましい。更に好ましくは、重合度が200～700である。ポリビニルアルコールがこの範囲の中であれば、重合操作が安定に行え、得られたラテックスの安定性に優れ、高濃度で安定なラテックスを得ることができる。

本発明におけるポリビニルアルコールの添加量としては、クロロブレン100質量部に対し、0.5～10質量部の添加が好ましい。より好ましくは2～5質量部であり、更に好ましくは3～4質量部である。ポリビニルアルコールの添加量が0.5質量部未満の場合には、乳化力が充分でなく、重合反応中に凝集物の発生が頻発し易い。また10質量部を越えると重合反応中に増粘が起こり攪拌を阻害し、異常発熱するなど製造が困難となる場合がある。

本発明の組成物に含有されるポリクロロブレンラテックスを形成するポリクロロブレンはエチレン性不飽和カルボン酸との共重合体であってもよい。該エチレン性不飽和カルボン酸の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、グルタコン酸などを挙げることができる。なお本発明においてはアクリル酸、メタクリル酸を使用することが好ましく、特にメタクリル酸を使用することが好ましい。

上記エチレン性不飽和カルボン酸の使用量は、クロロブレン100質量部あたり0.1～10質量部が好ましい。さらに好ましくは0.5～4質量部であり、最も好ましくは0.8～2質量部未満である。エチレン性不飽和カルボン酸の添加量が0.1質量部未満の場合にはラテックスの安定性に劣るため製造が困難であり、また常態接着強度に劣る。エチレン性不飽和カルボン酸の添加量が10質量部以上の場合には、接着耐水性の低下が大きい。

更に、本発明に用いられるクロロブレン重合体には、クロロブレンとエチレン性不飽和カルボン酸以外にこれらと共重合可能な他の単量体が少量共重合されていてもよく、これらも本発明に含まれる。

本発明におけるクロロブレンと共重合可能な単量体としては、例えば2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン、1-クロロ-1,3-ブタジエン、ブタジエン、イソブレン、スチレン、アクリロニトリル、アクリル酸のエステル類、メタクリル酸のエステル類等が挙げられ、必要に応じて2種類以上用いても構わない。

本発明で乳化剤として使用されるロジン酸のアルカリ塩としては、ナトリウム塩及び／またはカリウム塩を使用することが好ましい。使用量としてはクロロブレンまたはクロロブレン及びそれと共重合可能な単量体100質量部に対して2～7質量部の範囲が好ましい。2質量部未満ではポリクロロブレンラテックスの貯蔵安定性が悪い。7質量部を越えるとラテックス組成物の接着耐水性が悪くなる。

また本発明におけるポリクロロブレンラテックスは、トルエン不溶分のゲル分含有率が1～70質量%の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは3～60質量%の範囲である。ゲル分含有率が1質量%未満の場合には、常態接着強度

が低下する。またゲル分含有率が70質量%を越えると、初期接着性や接着耐水性が低下する。

ポリクロロブレンラテックスのゲル分含有率の制御は、①連鎖移動剤の使用とその使用量、②重合温度、③最終重合率の制御によって可能となる。

まず連鎖移動剤としては、ポリクロロブレンの製造に一般的に用いられるものであれば特に制限はなく、例えばn-ドデシルメルカプタン、n-オクタデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン等の長鎖アルキルメルカプタン類、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィドやジエチルキサントゲンジスルフィド等のジアルキルキサントゲンジスルフィド類、ヨードホルム等の公知の連鎖移動剤を使用することができる。

次に重合温度については、0～55℃の範囲であることが重合制御上好ましい。なお重合反応をより円滑かつ安全に行うには、重合温度を8～50℃とすることが特に好ましい。

また最終重合率については、70質量%以上とすることが好ましく、80質量%以上とすることがより好ましい。

本発明において、ポリクロロブレンラテックスは、濃縮あるいは水希釈で必要な濃度に調整できるが、その固形分濃度は、40～65質量%の範囲にあることが好ましく、より好ましくは43～58質量%の範囲である。より高い固形分濃度とすることで、乾燥速度が速く、初期接着性に優れたラテックスとなる。なお、固形分濃度については、重合時のモノマーとの比率によっても調整できるが、重合後に濃縮を行い調整することができる。

本発明におけるPH調整剤は、前記の重合直後のクロロブレン重合体ラテックスのPHを調整する目的で使用される。例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ジエタノールアミンやトリエタノールアミン等の強塩基性物質、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、りん酸3ナトリウム、りん酸水素2ナトリウム、りん酸3カリウム、りん酸水素2カリウム、クエン酸3カリウム、クエン酸水素2カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、4硼酸ナトリウム等の塩基性を示す塩類の中から一種以上を任意に使用することができる。

本発明におけるPH調整剤の添加方法は特に制限を受けるものではなく、PH

調整剤粉末を直接添加または水で任意の割合に希釈して添加することができる。
PHの調整範囲としては、6～10が好ましい。

本発明のポリクロロプレンの重合に使用される触媒としては過硫酸カリウム等の無機過酸化物、ケトンパーオキサイド類、パーオキシケタール類、ハイドロパーオキサイド類、ジアルキルパーオキサイド類、ジアシルパーオキサイド類等の有機過酸化物を挙げることができる。

触媒としては過硫酸カリウムの使用が安定した重合を行う上で好ましい。また、過硫酸カリウムは0.1～5質量%の水溶液として使用することが好ましい。

本発明のポリクロロプレンのラテックスの重合に使用される触媒の活性を高める上で、亜硫酸ソーダ、亜硫酸カリウム、硫酸第一鉄、アントラキノンβスルホン酸ソーダ、フォルムアミジンスルホン酸、L-アスコルビン酸等を添加することができる。

本発明のポリクロロプレンのラテックスの重合反応を制御または停止する目的で重合禁止剤を使用することができる。本発明の重合禁止剤としては、チオジフェニルアミン、ジエチルハイドロキシルアミン、ハイドロキノン、p-tert-ブチルカテコール、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、ハイドロキノンメチルエーテル等を挙げることができる。

本発明のポリクロロプレンのラテックスには、変色等を防止する目的で酸化防止剤を添加することができる。例えば2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,2-メチレンビス(6-tert-4-メチルフェノール)、4,4-ブチレンビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、エチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等を挙げることができる。

本発明のラテックス組成物には、初期接着強度をより高くする目的で、粘着付与樹脂を添加することができる。粘着付与樹脂としては、ロジン酸エステル樹脂、テルペンフェノール樹脂、クマロン-インデン樹脂、脂肪族炭化水素樹脂、芳香

族樹脂等を挙げることができる。なかでも、テルペンフェノール樹脂やロジン酸エステル樹脂のエマルジョンが、接着剤組成物の初期接着力や接着耐水性を発現させる上で好ましい。

粘着付与樹脂の添加量は、ポリクロロブレンラテックスのウェットで100質量部に対して、ウェットで20～150質量部が好ましく、30～100質量部が特に好ましい。20質量部未満であっても150質量部を越えても接着力は不適當になる。

本発明のラテックス組成物には接着耐水性を高くする上で、金属酸化物を添加することができる。金属酸化物としては酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化硼素、酸化すず、酸化マグネシウム及び／又は酸化バナジウム等を挙げることができる。酸化亜鉛、酸化チタン、酸化アルミニウム及び／又は酸化ジルコニウムが接着剤組成物の耐水性を良くする上で好ましく、特に酸化亜鉛の使用が好ましい。

金属酸化物の添加量はポリクロロブレンラテックスの固形分100質量部当たり0.2～8.0質量部が好ましく、特に0.5～6.0質量部が好ましい。0.2質量部未満では耐水性付与効果が小さい。また、8.0質量部を越えると、接着強度が悪くなる。

本発明のラテックス組成物はイソシアネート、エチレンチオウレア等の硬化促進剤、炭酸カルシウム、シリカ、ケイ酸ソーダ、タルク又はクレー等の無機化合物、ジブチルフタレート又はプロセスオイルなどの可塑剤・軟化剤、ポリアクリル酸ナトリウム、水溶性ポリウレタン、メチルセルロース等の増粘剤、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、1：2モル型脂肪族アルカノールアミド、1：1モル型ジエタノールアミド、ポリオキシエチレンステアレート等の界面活性剤、プロピレングリコール n -ブチルエーテル、ジプロピレングリコール n -ブチルエーテル、トリプロピレングリコール n -ブチルエーテル等の増膜助剤、ポリエチレンイミンやポリエチレンオキサイド系の水分散型高分子、1，2ベンゾチアゾリン等の防腐剤、染料、各種老化防止剤、増粘剤、2（2'-ヒドロキシ-3'- α -ブチル-5'-メチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール等の紫外線吸収剤等を必要に応じて任意に配合することができる。

本発明の水系プライマーの固形分濃度は、40質量%以下であることが必要であり、好ましくは10～30質量%の範囲であることが好ましい。10質量%未満の低固形分濃度の場合や30質量%を越える高固形分濃度の場合、乾燥後のプライマー層の厚みを最適な範囲に調節することが困難となるため、10～30質量%の範囲が実用上好ましい。

水系プライマーに増粘剤を添加することにより、任意の粘度に調整することができる。具体的な増粘剤としては、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリアクリル酸ナトリウム、水溶性ポリウレタン、会合型ポリウレタン系エマルジョン、アルカリ膨潤型アクリル系エマルジョン、カルボキシメチルセルロース（CMC）、メチルセルロース（MC）、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）、ヒドロキシプロピルセルロース（HPC）、ポリビニルアルコール、合成スメクタイト等が挙げられる。

好適な増粘剤の配合量は、ポリクロロブレンラテックスのウェットで100質量部に対し、0.03～15質量部（固形分換算）である。この範囲で配合すれば、エラストマー材の表面でのプライマーのはじきを防ぐことができる。

プライマーの粘度は、塗布方法及び塗布装置の仕様にあわせて調節すれば良いが、10～15000 [mPa・s]（B型粘度計、25℃、30rpm）が好ましい。粘度が10 [mPa・s] 未満では、エラストマー材の表面でののはじきが問題となる場合があり、粘度が15000 [mPa・s] よりも高いと、均一な塗布が困難になる場合がある。

本発明のラテックス組成物及び水系プライマーはポリクロロブレンラテックス、EVA樹脂及びその他の配合剤を混合して作られるが、混合装置は特に限定されるものではなく、スリーワンモーター、ホモジナイザー、メディアミル、コロイドミル等の公知の装置を使用することができる。

本発明のラテックス組成物及び水系プライマーの塗布方法は特に規定されないが、多孔質有機材料側に行うことが好ましい。多孔質有機材料にラテックス組成物を塗布する方法としては、均一塗布が可能である自動化された機械塗布が好ましいが、特に限定されない。一般的には刷毛塗り、コテ塗り、スプレー塗布、ロールコーター塗布、バーコーター塗布等の方法が可能である。

本発明の積層体は、多孔質高分子材料にラテックス組成物を塗布し、さらにその上に布類を積層し、プレス機械により圧着することで得られる。これらの接着方法及び積層方法は特に限定されるものではない。ラテックス組成物を多孔質有機材料に塗布した後、布類を積層する前に予備乾燥工程（以後予備乾燥実施の接着法をドライ接着、予備乾燥の無い接着法をウェット接着と称する）を導入することもできる。積層体はドライ接着及びウェット接着のいずれの接着方法を採用しても構わない。初期強度及び常態強度を重視する場合はドライ接着法が好ましく、接着耐水性を重視する場合はウェット接着法が好ましい。

予備乾燥を行う場合、温度は50～80℃が好ましく、60～80℃が更に好ましい。80℃より高いと、プレス行程以前に多孔質高分子材料を熱変形させてしまうおそれがある。また、接着剤の塗工、張り合わせ後に100～140℃で乾燥後、プレス機によって圧着することもできる。

プレス方法は、加熱プレス、常温プレスのどちらでも構わない。加熱プレスでは、100～170℃が好ましい。常温プレスの場合には、プレスする前に布類をのせた多孔質有機材料を100～130℃に加熱しておく行程が必要である。プレス行程における圧力は、特に制限が無く、目的と用途に応じて設定することができるが、積層体の多孔質有機材料を破壊することなく、かつ十分な接着力を確保するためには0.03～10MPaが好ましく、0.05～5MPaが更に好ましい。プレスの行程では、シートが加熱によって軟化した状態で圧力をかける手法、例えばブリードローイング法、マッチモールド成形法、プラグアンドリング成形法、スリップ成形法（絞り成形法）、真空成形法、圧縮成形法等、目的や用途に応じた成形を行うことができる。

本発明で用いる布類とは、織物、編物または不織物であり、繊維材質、組織、糸番手、(T+W)密度（Tは縦糸、Wは横糸）、厚さ、製法は制限されず、目的や用途等に応じて、風合いや色を考えて選定すればよい。織物としては、スパン織物、フィラメント織物等が挙げられ、繊維材質としては、綿、絹、レーヨン、キュボラ、アセテート、トリアセテート、ナイロン、ポリエステル、アクリル、プロミックス等が挙げられる。編物は、メリヤス、ニット、ジャージとも呼ばれ、繊維材質としては、綿、絹、レーヨン、キュボラ、アセテート、トリアセテート、

ナイロン、ポリエステル、アクリル、プロミックス等が挙げられる。不織物としては、湿式不織布、ケミカルボンド不織物、サーマルボンド不織物、エアレイ不織物、スパンレース不織物、スパンボンド不織物、メルトブローン不織物、ニードルパンチ不織物、ステッチボンド不織物が挙げられる。繊維材質としては、綿、レーヨン、ポリエステル、ポリプロピレン、ナイロン、アクリル、ビニロン、ガラス繊維、パルプ、炭素繊維等が挙げられる。

本発明における多孔質高分子材料とは、発泡プラスチックまたは発泡ゴム（フォームラバー）のことである。発泡方法、発泡体の材質や厚さは特に限定されるものではなく、目的や用途等に応じて柔軟性や材料強度を考えて選定すれば良い。発泡方法としては、熔融発泡、固相発泡、注型発泡等が挙げられる。熔融発泡の具体例としては、化学架橋フォーム、電子線架橋フォーム、押出発泡、1段加圧発泡、2段加圧発泡等が挙げられる。固相発泡の具体例としては、ビーズ法等が挙げられる。注型発泡としては、モールドイング発泡、ブロック発泡（スラブ発泡）、連続ラミネート発泡、注入発泡、スプレー発泡等が挙げられる。また、材質としては、軟質発泡ウレタン（以下軟質発泡PURと称す）、発泡ポリプロピレン（以下発泡PPと称す）、発泡ポリエチレン（以下発泡PEと称す）、発泡エチレン酢酸ビニルコポリマー（以下発泡EVAと称す）、発泡塩化ビニル（以下発泡PVCと称す）、発泡ポリクロロプレン（以下発泡CRと称す）等が挙げられる。中でも熱成形による加工性が優れる軟質発泡PUR、発泡PP、発泡EVAが好ましく、特に圧着する前の密度が $10 \sim 80 \text{ kg/m}^3$ である発泡PP、圧着する前の密度が $70 \sim 120 \text{ kg/m}^3$ の発泡EVAが特に好ましい。これらの密度範囲であれば、接着をより強固にすることができる。これらの内、特に発泡EVAは、強固な接着が可能になる上、成型し易いので好ましい。

ここでいう密度とは、 23°C における物質の単位単位当たりの質量のことであり、直方体の材料の寸法をノギスで測定して体積を求め、質量を秤で測定することで求められる。

多孔質有機材料の厚さは特に限定が無く、目的や用途等に応じて選定しても構わない。例えばスポーツシューズの中敷きとしての用途を考えれば、 10 mm 以下が好ましい。

またこれらの多孔質高分子材料は、接着面が上記の多孔質高分子材料であれば、これらのシートに他のシートを積層加工したものであっても構わない。

本発明における水系プライマーは前記の多孔質高分子材料に加えて、更に各種有機材料にも適用することができる。具体的には、ブタジエンゴム（BR）、クロロプレンゴム（CR）、天然ゴム（NR）、イソプレンゴム（IR）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、ブチルゴム（IIR）、ノルボルネンゴム（NOR）、ニトリルゴム（NBR）、水素化ニトリルゴム（HNBR）、臭素化ブチルゴム（BIIR）、塩素化ブチルゴム（CIIR）、アクリロニトリル-イソプレン共重合体（NIR）、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）等の加硫ゴム、スチレン-ブタジエン-スチレン・ブロック共重合体（SBS）、ポリエステル系、ポリウレタン系、ポリオレフィン系等の熱可塑性エラストマー、塩化ビニル樹脂（PVC）、エチレン-酢ビ共重合体（EVA）、1, 2-ポリブタジエン（RB）、ポリオレフィン樹脂、スチレン系樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体（ABS）等が例示されるが、特に限定されるものではない。

実施例

以下、実施例により本発明を説明するが、これらの実施例は本発明を限定するものではない。なお、下記の実施例において部および％は、特に断りのない限り質量基準である。

〔実験例1〕

〔ポリクロロプレンラテックスの製造〕

内容積30リットルの反応器を用い、窒素気流下で、水94質量部およびポリビニルアルコール（電気化学工業社製、商品名：デンカポバールB-05、けん化度88モル％、重合度550）3.5質量部を入れ加温（60℃）溶解した。この水溶液を室温近くまで冷却した後、この中にクロロプレン単量体99質量部、メタクリル酸1.0質量部、及びオクチルメルカプタン0.3質量部を加えた。これを45℃に保持しながら亜硫酸ナトリウムと過硫酸カリウムを開始剤として

用いて重合し、ポリクロロプレンラテックスを得た。最終重合率は99.5%であった。

次に、このポリクロロプレンラテックスに、10%炭酸ナトリウム水溶液を添加してPHを8.0に調整した後、脂肪酸アルカノールアミド（ダイヤモンドシヤムロックケミカル社製）の20%水溶液を3部、酸化防止剤（中京油脂社製セロゾールH633）を0.5質量部添加し、固形分を47%に調整したポリクロロプレンラテックス（I）を得た。

次に、このポリクロロプレンラテックス（I）について、以下の測定を行った。

〔ゲル分含有率測定〕

ポリクロロプレンラテックス試料を凍結乾燥し、精秤してAとした。トルエンで溶解（0.6%に調製）した後、遠心分離機を使用し、更に200メッシュの金網を用いてゲルを分離した。ゲル分を風乾後110℃雰囲気下で1時間乾燥し、精秤してBとした。

ゲル分含有率は下式に従って算出した。

$$\text{ゲル分含有率} = B / A \times 100 \quad (\%)$$

ポリクロロプレンラテックス（I）のゲル分は38%であった。

〔実施例1〕〔ラテックス組成物の製造〕

ポリクロロプレンラテックス（I）をウェットで100質量部、テルペンフェノール樹脂（荒川化学工業社製タマノールE-100：固形分53%）をウェットで70質量部、EVA樹脂（中京油脂社製EV-2、エチレン／酢酸ビニル質量比率72／28：固形分32%）をウェットで10質量部及び酸化亜鉛（大崎工業社製AZ-SW：固形分50%）をウェットで1質量部をスリーワンモータにて攪拌混合し、ラテックス組成物Aを作成した。

次に、ラテックス組成物Aを発泡EVAシート（三福工業（株）製2A-1064、厚さ5mm）に刷毛で塗布した。ラテックス組成物Aの塗布量は60g（ウェット）/m²である。ラテックス組成物Aを塗布した発泡EVAシートの上にポリエステル織布を重ね、120℃に加熱されたプレス機によって1MPaの圧力で圧着し、積層体aを得た。この塗布から接着までを接着法（1）とする。

積層体を以下の方法で評価した。

〔初期接着強度〕

圧着から10分後に、引張試験機により速度200mm/minで180°剥離強度を測定した。

〔常態接着強度〕

圧着から5日後に、引張試験機により速度200mm/minで180°剥離強度を測定した。

〔接着耐水性〕

圧着から5日後に、23℃の純水に2日間浸漬し、引張試験機により速度200mm/minで180°剥離強度を測定した。

〔実施例2〕

実験例1で得たポリクロロブレンラテックス(I)をウェットで100質量部、ロジンエステル樹脂(ハリマ化成社製SK-90D:固形分50%)をウェットで70質量部、EVA樹脂(中京油脂社製EV-2、エチレン/酢酸ビニル質量比率72/28:固形分32%)をウェットで6質量部及び酸化亜鉛(大崎工業社製AZ-SW:固形分50%)をウェットで1質量部の配合比率でスリーワンモータにて攪拌し、ラテックス組成物Bを作成した。ラテックス組成物Bを発泡EVAシート(三福工業(株)製2A-1064、厚さ5mm)に刷毛で塗布し、接着法(1)により接着し積層体bを得た。

〔実施例3〕

実験例1で得たラテックス組成物Aを発泡EVAシート(三福工業(株)製2A-1064、厚さ5mm)に刷毛で塗布した。ラテックス組成物Aの塗布量は60gウェット/m²である。塗布した発泡EVAシートを70℃で1分間乾燥して、接着剤層を形成させ、その上にポリエステル織布を重ね、120℃のプレス機によって1MPaの圧力で圧着し、積層体cを得た。この接着剤塗布から接着までを接着法(2)とする。

〔実験例2〕

内容積3リットルの反応器を用い、窒素気流下で、水100部、不均化ロジン酸5部、水酸化ナトリウム0.6部、水酸化カリウム0.7部、ホルムアルデヒドナフタレンスルホン酸縮合物のナトリウム塩0.3部、亜硫酸水素ナトリウム

0.3部を仕込み、溶解後、攪拌しながらクロロブレン単量体100部とn-ブチルメルカプタン0.14部を加えた。過硫酸カリウムを開始剤として用い、窒素雰囲気下、10℃で重合し、重合率が90%に達したところでフェノチアジンの乳濁液を加えて重合を停止した。減圧下で未反応単量体を除去し、ポリクロロブレンラテックスを得た。更に減圧下で水分を蒸発させ濃縮を行い、固形分が60質量%となるように調整し、ポリクロロブレンラテックス(II)を得た。このゲル含有率は10%であった。

[実施例4]

ポリクロロブレンラテックス(II)をウェットで100質量部、テルペンフェノール樹脂(荒川化学工業社製タマノールE-100:固形分53%)をウェットで70質量部、EVA樹脂エマルジョン(中京油脂社製EV-2、エチレン酢酸ビニル質量比率72/28、固形分32%)をウェットで10質量部及び酸化亜鉛(大崎工業社製AZ-SW:固形分50%)をウェットで1質量部の配合比率でスリーワンモータにて攪拌混合し、ラテックス組成物Cを得た。

ラテックス組成物Cを発泡EVAシート(三福工業(株)製2A-1064、厚さ5mm)に刷毛で塗布し、接着法(1)により積層体dを得た。

[実施例5]

実験例1で得たポリクロロブレンラテックス(I)をウェットで100質量部、テルペンフェノール樹脂(荒川化学工業社製タマノールE-100:固形分53%)をウェットで70質量部、EVA樹脂エマルジョン(中京油脂社製EV-6、エチレン/酢酸ビニル質量比率81/19、固形分32%)をウェットで10質量部及び酸化亜鉛(大崎工業社製AZ-SW:固形分50%)をウェットで1質量部の配合比率でスリーワンモータにて攪拌し、ラテックス組成物Dを得た。

ラテックス組成物Dを発泡EVAシート(三福工業(株)製2A-1064、厚さ5mm)に刷毛で塗布し、接着法(1)により積層体eを得た。

[比較例1]

実験例1で得たポリクロロブレンラテックス(I)をウェットで100質量部、テルペンフェノール樹脂(荒川化学工業社製タマノールE-100:固形分53%)をウェットで70質量部及び酸化亜鉛(大崎工業社製AZ-SW:固形分

50%)をウェットで1質量部の配合比率で、スリーワンモータにて攪拌混合し、ラテックス組成物Eを得た。

ラテックス組成物Eを発泡EVAシート(三福工業(株)製2A-1064、厚さ5mm)に刷毛で塗布し、接着法(1)により積層体fを得た。

[比較例2]

実験例1で得たポリクロロブレンラテックス(I)をウェットで100質量部、ロジンエステル樹脂(ハリマ化成社製SK-90D:固形分50%)をウェットで70質量部及び酸化亜鉛(大崎工業社製AZ-SW:固形分50%)をウェットで1質量部の配合比率で、スリーワンモータにて攪拌混合し、ラテックス組成物Fを作成した。ラテックス組成物Fを発泡EVAシート(三福工業(株)製2A-1064、厚さ5mm)に刷毛で塗布し、接着法(1)により接着し積層体gを得た。

[比較例3]

比較例1で得たラテックス組成物Eを発泡EVAシート(三福工業(株)製2A-1064、厚さ5mm)に刷毛で塗布し、接着法(2)により積層体hを得た。

[比較例4]

実験例2で得たポリクロロブレンラテックス(II)をウェットで100質量部、テルペンフェノール樹脂(荒川化学工業社製タマノールE-100:固形分53%)をウェットで70質量部及び酸化亜鉛(大崎工業社製AZ-SW:固形分50%)をウェットで1質量部の配合比率で、スリーワンモータにて攪拌混合し、ラテックス組成物Gを得た。

ラテックス組成物Gを発泡EVAシート(三福工業(株)製2A-1064、厚さ5mm)に刷毛で塗布し、接着法(1)により積層体iを得た。

[比較例5]

実験例1で得たポリクロロブレンラテックス(I)をウェットで100質量部、テルペンフェノール樹脂(荒川化学工業社製タマノールE-100:固形分53%)をウェットで70質量部、EVA樹脂(電気化学工業社製EVA-59、エチレン/酢酸ビニル質量比率27/73、固形分56%)をウェットで6質量

部及び酸化亜鉛（大崎工業社製AZ-SW：固形分50%）をウェットで1質量部の配合比率で、スリーワンモータにて攪拌し、ラテックス組成物Hを得た。

ラテックス組成物Hを発泡EVAシート（三福工業（株）製2A-1064、厚さ5mm）に刷毛で塗布し、接着法（1）により積層体jを得た。

尚、実施例の中には接着力が高いため、測定時に材料が破壊してしまい数値化できない項目があった。

表 1

配合量単位：質量部

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ラテックス組成物名 | A | B | A | C | D |
| ポリクロプレンラテックス (I) | 100 | 100 | 100 | 0 | 100 |
| ポリクロプレンラテックス (II) | 0 | 0 | 0 | 100 | 0 |
| タノルE-100 | 70 | 0 | 70 | 70 | 70 |
| SK-90D | 0 | 70 | 0 | 0 | 0 |
| EV-2 | 10 | 6 | 10 | 10 | 0 |
| EV-6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 10 |
| AZ-SW | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 接着法 | 接着法 1 | 接着法 1 | 接着法 2 | 接着法 1 | 接着法 1 |
| 積層体名 | 積層体 a | 積層体 b | 積層体 c | 積層体 d | 積層体 e |
| 接着力 (N/mm) | | | | | |
| 初期接着力 | 材料破壊 | 材料破壊 | 材料破壊 | 材料破壊 | 材料破壊 |
| 常態接着力 | 材料破壊 | 材料破壊 | 材料破壊 | 材料破壊 | 材料破壊 |
| 接着耐水性 | 材料破壊 | 材料破壊 | 0.9 | 材料破壊 | 材料破壊 |

表 2

配合量単位：質量部

| | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 | 比較例 5 |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ラテックス組成物名 | E | F | E | G | H |
| ポリクロロプレンラテックス (I) | 1 0 0 | 1 0 0 | 1 0 0 | 0 | 1 0 0 |
| ポリクロロプレンラテックス (II) | 0 | 0 | 0 | 1 0 0 | 0 |
| タマノルE-100 | 7 0 | 0 | 7 0 | 7 0 | 7 0 |
| SK-90D | 0 | 7 0 | 0 | 0 | 0 |
| EV-2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| EVA-59 | 0 | 0 | 0 | 0 | 6 |
| AZ-SW | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 接着法 | 接着法 1 | 接着法 1 | 接着法 2 | 接着法 1 | 接着法 1 |
| 積層体名 | 積層体 f | 積層体 g | 積層体 h | 積層体 i | 積層体 j |
| 接着力 (N/mm) | | | | | |
| 初期接着力 | 0. 7 | 0. 8 | 材料破壊 | 0. 8 | 0. 8 |
| 常態接着力 | 0. 8 | 0. 9 | 材料破壊 | 0. 7 | 0. 9 |
| 接着耐水性 | 0. 3 | 0. 3 | 0. 2 | 0. 3 | 0. 6 |

[実施例 6]

実験例 2 で得られたポリクロロプレンラテックス (I I) を用い、クロロプレンラテックスをウェット 1 0 0 部に対し、EVA 樹脂エマルジョン (中京油脂株式会社製 EV-2 : 固形分 3 2 %) をウェット 5 部添加し、粘着付与樹脂としてテルペンフェノール樹脂エマルジョン (荒川化学工業株式会社製タマノル E-1 0 0 : 固形分 5 3 %) をウェット 5 0 部添加した。さらに純水を加え、配合物全体の固形分を 2 0 % に調節し、水系プライマーとした。

また、実験例 2 で得られたポリクロロプレンラテックスがウェットで 1 0 0 部に対し、粘着付与樹脂としてテルペンフェノール樹脂エマルジョン (荒川化学株式会社製タマノル E-1 0 0 : 固形分 5 3 %) をウェットで 5 0 部、ポリアク

リル酸ナトリウム水溶液系増粘剤（東亜合成株式会社製アロンA-20L：固形分17%）をウェットで2.0部、金属酸化物として水酸化アルミニウム粉末（昭和電工株式会社製ハイジライトH-42M）を10部、酸化亜鉛（大崎工業社製AZ-SW：固形分50%）をウェットで2部、硬化剤として水分散型イソシアネート化合物（三井武田ケミカル株式会社製タケネートWD-730）を2部配合し、水系接着剤とした。

被着体の一つであるEVA樹脂スポンジ（発泡EVA、サイズは幅20mm×長さ70mm）の接着面の表面に上記水系プライマーをブラシで90g（wet）/m²塗布し、60℃雰囲気で5分間乾燥した。被着体のもう一方である加硫スチレンブタジエンゴム（加硫SBR、サイズは幅20mm×長さ70mm）の接着面をバフ加工（表面研磨）した後に水系プライマーをしみこませたガーゼで軽く拭き、60℃雰囲気で5分間乾燥した。両方の被着体の上に150g（wet）/m²の上記水系接着剤をブラシで塗布し、60℃雰囲気で5分間乾燥した後、張り合わせてハンドローラで圧着した。この方法で得られた試験片について、以下の評価を実施した。

〔初期接着力評価試験〕

圧着してから10分後に引張試験機により引張速度200mm/minでT型剥離強度を測定した。

〔常態接着力評価試験〕

圧着してから5日後に引張試験機により引張速度200mm/minでT型剥離強度を測定した。

〔接着耐水性〕

圧着から5日後に、23℃の純水に2日間浸漬した後、引張試験機により速度200mm/minで180°剥離強度を測定した。

〔実施例7〕

EVA樹脂エマルジョンとしてEV-6を使用した他は、実施例6と同様に試験を行った。

〔比較例6〕

EVA樹脂エマルジョンを使用しない他は、実施例6と同様に試験を行った。

表 3

配合量単位：質量部

| | 実施例 6 | 実施例 7 | 比較例 6 |
|-------------------|-------|-------|-------|
| プライマー処方 | | | |
| クロロプレンラテックス (I I) | 1 0 0 | 1 0 0 | 1 0 0 |
| E V - 2 | 5 | 0 | 0 |
| E V - 6 | 0 | 5 | 0 |
| タマノル E - 1 0 0 | 5 0 | 5 0 | 5 0 |
| 純水 | 適量 | 適量 | 適量 |
| プライマー固形分 [%] | 2 0 | 2 0 | 2 0 |
| 接着力 [N/mm] | | | |
| 初期接着力 | 4 . 6 | 4 . 5 | 0 . 6 |
| 常態接着力 | 5 . 3 | 5 . 3 | 1 . 0 |
| 接着耐水性 | 3 . 9 | 4 . 2 | 0 . 7 |

産業上の利用可能性

表 1 ～ 3 より明らかな如く、本発明のラテックス組成物及びこれをベースとする水系プライマーは初期接着力、常態接着力及び接着耐水性に優れるため、家具、寝具、自動車内装部品、靴部品及びウェットスーツ等の衝撃吸収が要求される材料の接着に使用することができる。

請求の範囲

1. ポリクロロプレンラテックスと、該ポリクロロプレンラテックス100質量部に対して1～70質量部の、エチレンの質量比率が40%以上のEVA樹脂エマルジョンと、を主成分として含有することを特徴とするラテックス組成物。
2. ポリクロロプレンラテックスと、該ポリクロロプレンラテックスの固形分100質量部に対して固形分換算で0.5～50質量部の、エチレンの質量比率が40%以上のEVA樹脂エマルジョンと、を主成分として含有することを特徴とするラテックス組成物。
3. ポリクロロプレンラテックスがクロロプレン100質量部とエチレン性不飽和カルボン酸0.1～10質量部を、ポリビニルアルコール0.5～10質量部の存在下に重合した後に、PH調整剤を添加し、ラテックスのPHを6～10に調整してなることを特徴とする請求項1または2のいずれか1項記載のラテックス組成物。
4. ポリクロロプレンラテックスがロジン酸のアルカリ塩を含むことを特徴とする請求項1または2のいずれか1項記載のラテックス組成物。
5. 粘着付与樹脂を含むことを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載のラテックス組成物。
6. 金属酸化物を含むことを特徴とする請求項1～5のいずれか1項記載のラテックス組成物。
7. 金属酸化物が酸化亜鉛であることを特徴とする請求項6記載のラテックス組成物。

8. 請求項1～7のいずれか1項記載のラテックス組成物を接着剤として用いた多孔質高分子材料と布類の接着方法。

9. 多孔質高分子材料と布類を請求項1～7のいずれか1項記載のラテックス組成物を用いて接着してなることを特徴とする積層体。

10. 請求項1～7のいずれか1項記載のラテックス組成物の固形分を40重量%以下の範囲に調整してなる水系プライマー。

11. 請求項10に記載の水系プライマーを用いて被着体を接着する接着方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04955

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L11/02, C08F236/18, C08K3/22, B32B5/24, B32B25/04,
C09J111/02, C09J5/02, C09J123/08, C09D131/04, C09D111/02,
C09D5/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L11/02, C08F236/18, C08K3/22, B32B5/24, B32B25/04,
C09J111/02, C09J5/02, C09J123/08, C09D131/04, C09D111/02,
C09D5/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2003 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2003 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2003 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X Y | JP 54-152037 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 29 November, 1979 (29.11.79), Claims; page 3, lower right column, line 13 to page 8, upper left column, line 8 (Family: none) | 1-2, 5-7 3-4, 8-11 |
| X Y | WO 01/10968 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.), 15 February, 2001 (15.02.01), Claims; page 9, lines 3 to 17 & EP 1206520 A1 | 1-2, 5-7 3-4, 8-11 |
| X Y | JP 57-108174 A (Aica Kogyo Co., Ltd.), 06 July, 1982 (06.07.82), Claims (Family: none) | 1-2, 5 3-4, 6-11 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
09 June, 2003 (09.06.03)

Date of mailing of the international search report
24 June, 2003 (24.06.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04955

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | JP 2001-30400 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 06 February, 2001 (06.02.01), Claims; Par. No. [0030] (Family: none) | 3, 8-9 |
| Y | JP 2001-19923 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 23 January, 2001 (23.01.01), Claims; Par. No. [0007] (Family: none) | 4 |
| Y | JP 2000-336300 A (Nippon Kasei Polymer Kabushiki Kaisha), 05 December, 2000 (05.12.00), Claims (Family: none) | 10-11 |

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/04955

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L11/02、C08F236/18、C08K3/22、B32B5/24、
B32B25/04、C09J111/02、C09J5/02、C09J123/08、
C09D131/04、C09D111/02、C09D5/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L11/02、C08F236/18、C08K3/22、B32B5/24、
B32B25/04、C09J111/02、C09J5/02、C09J123/08、
C09D131/04、C09D111/02、C09D5/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X | JP 54-152037 A (電気化学工業株式会社) 1979. 11. 29, 特許請求の範囲、第3頁右下欄第13行から第4頁左上欄第8行 (ファミリーなし) | 1-2, 5-7 |
| Y | | 3-4, 8-11 |
| X | WO 01/10968 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 2001. 02. 15, 特許請求の範囲、第9頁第3行から第17行 & EP 1206520 A1 | 1-2, 5-7 |
| Y | | 3-4, 8-11 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.06.03

国際調査報告の発送日

24.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 祥子

4 J

3041

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| X | J P 57-108174 A (アイカ工業株式会社) 1982. 07.06, 特許請求の範囲 | 1-2, 5 |
| Y | (ファミリーなし) | 3-4, 6-11 |
| Y | J P 2001-30400 A (電気化学工業株式会社) 200 1.02.06, 特許請求の範囲、【0030】段落 (ファミリーなし) | 3, 8-9 |
| Y | J P 2001-19923 A (電気化学工業株式会社) 200 1.01.23, 特許請求の範囲、【0007】段落 (ファミリーなし) | 4 |
| Y | J P 2000-336300 A (日立化成ポリマー株式会社) 2000.12.05, 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 10-11 |